

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05269920 A**

(43) Date of publication of application: **19.10.93**

(51) Int. Cl.

B32B 15/08
B32B 1/02
B65D 1/12
// B29C 55/12
B29K 67:00

(21) Application number: **04097392**

(22) Date of filing: **25.03.92**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **NISHIDA HIROSHI**
OYAGI YASHICHI
YOKOYA HIROICHI

(54) **RESIN COATED STEEL PANEL FOR CONTAINER
EXCELLENT IN PROCESSABILITY, CLOSE
ADHESIVENESS, HEAT RESISTANCE AND
CORROSION RESISTANCE AND PRODUCTION
THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyester resin coated steel panel for a draw can/ draw.redraw can(DRD can)/stretch-processed draw.redraw can(DTR can) having processability, close adhesiveness, heat resistance and corrosion resistance.

CONSTITUTION: In a resin coated steel panel for a container, a polyester resin film wherein the heat shrinkage stress in all of the surface directions of the

film is 30gf/mm² or less and the coefficient of surface orientation of the uppermost layer of the film is 0.02 or more is provided to the surface of the steel panel becoming at least the inner surface of the container. This resin coated steel panel for the container is produced by bonding and laminating a biaxially stretched polyester film of which the heat shrinkage stress is 300gf/mm² or less in all of surface directions and the coefficient of surface orientation of the surface becoming the uppermost layer after coating is 0.05 or more to the surface of the steel plate becoming at least the inner surface of the container under pressure and quenching the same to the glass transition point thereof or lower within 20sec after pressure bonding.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-269920

(43) 公開日 平成5年 (1993) 10月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4	7148-4F		
		7016-4F		
B 6 5 D 1/12	Z	7445-3E		
// B 2 9 C 55/12		7258-4F		
B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平4-97392	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成4年 (1992) 3月25日	(72) 発明者	西田 浩 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	大八木 八七 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	横矢 博一 北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株 式会社八幡製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 秋沢 政光 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 加工性、密着性、耐熱性及び耐食性に優れた容器用樹脂被覆鋼板及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加工性、密着性、耐熱性及び耐食性を有する
絞り缶・絞り再絞り缶 (D R D 缶) ・ストレッチ加工を
伴う絞り再絞り缶 (D T R 缶) 用のポリエステル樹脂被
覆鋼板及びその製造方法を提供する。

【構成】 少なくとも容器の内面となる鋼板面に、皮膜
の全ての面方向での熱収縮応力が 30 g f/mm^2 以下
でかつ皮膜の最表層の面配向係数が 0.02 以上のポリ
エステル樹脂皮膜を有する容器用樹脂被覆鋼板。この容
器用樹脂被覆鋼板は、鋼板を $180 \sim 240^\circ\text{C}$ に加熱
し、少なくとも容器の内面となる鋼板面に、全ての面方
向で 300 g f/mm^2 以下の熱収縮応力を有しかつ被
覆後最表層となる面の面配向係数が 0.05 以上の二軸
延伸ポリエステルフィルムを圧着積層し、圧着後 20 秒
以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急
冷して製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも容器の内面となる鋼板面に、皮膜の全ての面方向での熱収縮応力が 30 gf/mm^2 以下でかつ皮膜の最表層の面配向係数が 0.02 以上のポリエステル樹脂皮膜を有することを特徴とする加工性、密着性、耐熱性及び耐食性に優れた容器用樹脂被覆鋼板。

【請求項2】 鋼板を $180\sim 240^\circ\text{C}$ に加熱し、少なくとも容器の内面となる鋼板面に、全ての面方向で 30 gf/mm^2 以下の熱収縮応力を有しかつ被覆後最表層となる面の面配向係数が 0.05 以上の二軸延伸ポリエステルフィルムを圧着積層し、圧着後 20 秒以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急冷することを特徴とする加工性、密着性、耐熱性及び耐食性に優れた容器用樹脂被覆鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、容器用のポリエステル樹脂被覆鋼板及びその製造方法に関するもので、より詳細には、絞り缶・絞り再絞り缶（DRD缶）・ストレッチ加工を伴う絞り再絞り缶（DTR缶）などの製缶工程での加工性、密着性及び耐熱性、並びに製缶後の耐食性が要求される容器材料に適したポリエステル樹脂被覆鋼板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、絞り缶は、プリキ板、電解クロム酸処理鋼板或いはアルミニウム板に一回あるいは複数回の塗装、焼付けを施した後、加工されていた。このように塗装を施すことは、焼付け工程が煩雑であるばかりでなく、多大な焼付け時間を必要としていた。また、塗膜形成時に多量の溶剤を排出するために、公害面からも排出溶剤を特別の焼却炉に導き焼却しなければならないという欠点を有していた。

【0003】近年、これらの欠点を解決するためにポリエステルフィルムを金属板に被覆したもの、またその製造方法の提案がなされている。

【0004】その例として、 $210\sim 250^\circ\text{C}$ の結晶融解温度を有するポリエステルフィルムをプライマーを用いて金属板に被覆し、皮膜の厚み方向の屈折率が $1.5100\sim 1.5600$ でかつ面内の屈折率が $1.5900\sim 1.6500$ であるものとその製造方法（特開平3-87249号公報）、ポリエステルフィルムをプライマーを用いて金属板に被覆し、皮膜の（100）面と

（110）面とのX線回折強度比が $0.5\sim 1.5$ でかつ面内配向の異方性指数が 30 以下のものとその被覆金属板を用いた缶体（特開平3-101930号公報）、軟化温度 $170\sim 235^\circ\text{C}$ 、結晶融解温度 $190\sim 250^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂皮膜で直接或いはプライマーを介して鋼板を被覆し、皮膜の配向係数 $0\sim 0.100$ の範囲のものとその製造方法（DE-3836858A1）

などが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、X線回折強度は皮膜の結晶化の程度を示しているに過ぎず、また、アッペ屈折計で測定される屈折率は、プリズムに接する面の深さ方向 $5\mu\text{m}$ までの平均値が得られるものであり、皮膜全体の情報を示しているものではない。さらに、測定された屈折率から算出される面配向係数についても同様のことが言える。皮膜の歪み或いは展延性については、皮膜全体の情報が必要なことは言うまでもない。このため、これらの物性値で規定した皮膜を有する被覆鋼板では、十分な加工性が確保できないことがある。また、製缶工程中でたとえば外面印刷のような加熱雰囲気での収縮或いは剥離が発生することがあるが、これらの物性値では実用的ではない。

【0006】本発明は上記実状に鑑みなされたもので、皮膜の加工性及び密着性を確保し、さらに、製缶工程中、印刷及び補修塗装焼き付け等の熱をうける工程での樹脂皮膜の収縮或いは剥離が発生せず、かつ、製缶後、内容物に対する十分な耐食性を持った樹脂皮膜構造を有する絞り缶用樹脂被覆鋼板を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は以下の通りである。

【0008】① 少なくとも容器の内面となる鋼板面に、皮膜の全ての面方向での熱収縮応力が 30 gf/mm^2 以下でかつ皮膜の最表層の面配向係数が 0.02 以上のポリエステル樹脂皮膜を有することを特徴とする加工性、密着性、耐熱性及び耐食性に優れた容器用樹脂被覆鋼板。

【0009】② 鋼板を $180\sim 240^\circ\text{C}$ に加熱し、少なくとも容器の内面となる鋼板面に、全ての面方向で 30 gf/mm^2 以下の熱収縮応力を有しかつ被覆後最表層となる面の面配向係数が 0.05 以上の二軸延伸ポリエステルフィルムを圧着積層し、圧着後 20 秒以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急冷することを特徴とする加工性、密着性、耐熱性及び耐食性に優れた容器用樹脂被覆鋼板の製造方法。

【0010】

【作用】本発明は、面配向性を有するポリエステル樹脂フィルムが缶体の内面となる鋼板表面に被覆されているものである。更に詳しくは、少なくとも容器の内面となる鋼板面に、皮膜の全ての面方向での熱収縮応力が 30 gf/mm^2 以下でかつ皮膜の最表層の面配向係数が 0.02 以上であるポリエステル樹脂皮膜を有する樹脂被覆鋼板である。なお、ポリエステル樹脂はプライマーを介して鋼板表面に被覆されても差し支えない。

【0011】以下、本発明の作用について述べる。

【0012】本発明で、鋼板に被覆される皮膜をポリエステル樹脂皮膜に限定した理由は、ポリエステル樹脂の

基礎特性として、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂のようなオレフィン臭がないため、フレーバー性が良好であるという優れた内容物特性が挙げられる。

【0013】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、フィルム分子鎖中に二重結合を含まない飽和ポリエステル樹脂で、周知のように飽和多価カルボン酸と飽和多価アルコールとの重合体である。

【0014】飽和多価カルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサレンジカルボン酸、無水トリメリト酸等のカルボン酸がある。また、飽和多価アルコールとしては、エチレングリコール、4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等がある。これらの飽和多価カルボン酸と飽和多価アルコールとからなるホモポリマー、コポリマーの単体及びブレンドされたポリエステル樹脂を使用する。

【0015】また、上記ポリエステル樹脂に衝撃強度、レトルト性等の改善を目的に、ポリアルキレングリコール誘導体等を添加したものも使用できる。さらに、必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤などを添加することは差し支えない。

【0016】上述のポリエステル樹脂皮膜で被覆された鋼板を絞り缶用途に適用し、特に内容物充填後の耐食性を確保するためには、被覆されたポリエステル樹脂皮膜の物理構造を配向結晶構造とする必要がある。

【0017】また、本発明に用いるポリエステルフィルムの厚みは5～50μmの範囲とする。製缶工程におけるフィルム損傷による耐食性劣化を想定し、十分な内容物保存性を確保するためには5μm未満では不十分である。一方、上限の50μmを超えても耐食性の点での効果は飽和し、経済的に不利となる。したがって、積層させるフィルム厚みは5～50μmとする必要があり、更に望ましくは10～30μmの範囲とする。

【0018】本発明者等の知見によれば、十分な加工性を有しかつ加工後の耐熱性及び内容物充填後の耐食性を確保するためには、ポリエステル樹脂皮膜の熱収縮応力と皮膜の最表層の面配向係数を特定することと、皮膜と鋼板との十分な密着力が必要とされる。

【0019】積層されたポリエステル樹脂皮膜の特性として、その全ての面方向の熱収縮応力が30gf/mm²以下で、かつ、皮膜の最表層の面配向係数が0.02以上であることを必要とする。この条件を満足していれば、十分な加工性を有しかつ加工後の耐熱性及び内容物

充填後の耐食性を確保する製品を得ることが可能になる。

【0020】本発明におけるフィルム及び皮膜の熱収縮応力とは、熱機械分析装置(TMA-SS5000、セイコー電子工業(株)製、石英プローブ)を用いて測定した初期張力0gf/mm²、昇温速度10℃/min、測定範囲30～260℃での最大応力をいう。なお、皮膜の熱収縮応力については、得られたポリエステル樹脂被覆鋼板を塩酸に浸漬し、鋼板表面を化学的に溶解させ、ポリエステル樹脂被覆のみを剥離し、測定を行う。

【0021】本発明において、容器内面となる側のポリエステル樹脂皮膜の全ての面方向での熱収縮応力を30gf/mm²以下に限定した理由を述べる。ラミネート鋼板の樹脂皮膜は加工によって歪みを生じ、熱収縮応力が増大する。加工が厳しい場合には、皮膜は歪みに耐えきれず、破断したり、皮膜欠陥を生じる。また、加熱された場合には、皮膜が収縮を生じやすくなる。これについて検討を行った結果、加工前の皮膜の全ての面方向での熱収縮応力を30gf/mm²以下にしたポリエステル樹脂皮膜を有するラミネート鋼板を用いると、DTR缶のような厳しい加工用途へも皮膜が追従でき、また、加工後の皮膜の熱収縮応力の増大が少なく、加工後の加熱での皮膜の収縮が生じ難い。

【0022】また、本発明における皮膜の最表層の面配向係数は、アッペ屈折計を用い、光源はナトリウム/D線、中間液はヨウ化メチレン、温度は20℃の測定条件で測定した皮膜の各方向の屈折率値より、数1で算出される。

【0023】

【数1】面配向係数=(Nx+Ny)/2-Nz

Nx:ポリエステル皮膜の縦方向の屈折率

Ny:ポリエステル皮膜の横方向の屈折率

Nz:ポリエステル皮膜の厚み方向の屈折率

【0024】なお、皮膜は熱収縮応力の場合と同様に鋼板を化学的に溶解させ、表層をブリズムに密着させて測定する。

【0025】本発明において、皮膜の最表層の面配向係数を0.02以上にした理由についてのべる。面配向係数が0.02未満では、ポリエステル樹脂自体の内容物に対するバリアー性が著しく劣り、腐食性の強い内容物に対しては、充填後長時間保存すると鋼板が腐食される。また、最表層に限定したのは、最表層の面配向係数を0.02以上とすることで、熱水に対する安定性が確保できる、すなわち、レトルト処理での結晶化と加水分解を防ぐことが可能となるためである。

【0026】本発明で使用する鋼板は、Snめっき・Niめっき・Sn/Niめっきのそれぞれめっき層の上層に化成処理を施しためっき鋼板及び電解クロム酸処理鋼板である。電解クロム酸処理鋼板は通称TFS(Tin

Free Steel) と呼ばれているクロム・クロメート処理鋼板で、付着量は金属クロムが $30\sim150\text{ mg/m}^2$ 、水和酸化クロムが金属クロム換算で $5\sim20\text{ mg/m}^2$ である。Snめっき鋼板、Sn/Niめっき鋼板、Niめっき鋼板の各々のめっき皮膜の上層に施す化成処理は、前述したTFSのようなクロム、クロメート処理、及び従来からぶりの化成処理として用いられているCDC処理と呼ばれるクロメート処理等である。

【0027】容器は絞り等の加工が行われるため、鋼板と皮膜の密着性が要求される。このため、鋼板の化成処理が重要となる。絞り缶用ラミネート鋼板の鋼板とラミネート皮膜との密着性については、ラミネート鋼板状態での密着力をピール法にて測定した場合に、皮膜の破断が起こりピール強度が測定できない程に強固に密着したレベルが少なくとも必要である。 $12\text{ }\mu\text{m}$ のPETフィ

I. 第1段絞り
ブランク径: 187 mm 絞り比: 1.55
II. 再絞り
第一次再絞り比: 1.38 第二次再絞り比: 1.26 再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径: 0.4 mm 再絞り工程のしわ押さえ荷重: 4000 kg
III. 缶胴部の平均薄肉化率
成形前のポリエステル樹脂被覆鋼板の厚さに対して: 20%

【0031】次に、本発明の樹脂被覆鋼板の製造方法について述べる

【0032】本発明では、ポリエステル樹脂フィルムを鋼板に被覆する手段として、熱接着法、即ち加熱した鋼板にポリエステルフィルムを圧着することによってラミネートを行う方法を採用する。

【0033】板の加熱方法としては、加熱した炉の中を通す方法、鋼板に通電して加熱する通電加熱方法、誘導加熱方法、加熱されたロールに接触させて加熱する方法等が採用できる。

【0034】容器材料は製缶工程において厳しい加工を受ける。このため、ポリエステル樹脂を被覆したラミネート鋼板を製造する上で、ポリエステル樹脂皮膜と鋼板の十分な密着力を確保しなければならない。ポリエステルと鋼板との密着力を確保するためには、鋼板と密着界面のポリエステルを非晶質とする必要がある。さらに、缶体となった後の耐食性を確保するためには、前述のご

ルムでの破断強度がおおよそ 2.1 kg/10mm であるから、これ以上の密着力が必要となる。

【0028】なお、ピール法とは、幅 10 mm 、 180° ピール剥離で、引っ張り速度は 100 mm/min の条件で測定するもので、試料の作成方法は、鋼板との密着力を測定しようとする皮膜の積層された逆の面から、測定しようとする皮膜に疵を付けることなく鋼板のみに切れ込みをいれて鋼板のみを切断し、試料とする。

【0029】ピール強度測定試験で膜破断を生じるようなラミネート鋼板でも、製缶工程で絞り成形を受けると皮膜の密着力は低下する。加工が厳しい場合には皮膜が容易に剥離することもある。実用上、表1に示す条件で3段絞り成形を行った後の皮膜のピール強度値は 0.1 kg/10mm 以上が必要である。

【0030】

【表1】

とく配向結晶構造を最表層に残した皮膜とする必要がある。

【0035】熱接着法で鋼板との密着界面を非晶質とし、かつ最表層に配向結晶層を残したポリエステル皮膜を作るには、鋼板の最高到達温度、冷却までの時間、冷却温度といったラミネート条件を特定することが必要となる。すなわち、ラミネート条件として、圧着時の鋼板温度を $180\sim240^\circ\text{C}$ とし、圧着後 20 秒以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急冷することを必要とする。

【0036】また、樹脂は熱と時間によって応力緩和をおこし、配向結晶構造を有する樹脂は加熱によって樹脂の配向結晶が壊される。ラミネートに用いるポリエステルフィルムにおいても、ラミネート時の熱によって応力緩和と配向結晶性の低下を起こす。したがって、ラミネートで製造されるポリエステル皮膜の全ての面方向の熱収縮応力を 30 gf/mm^2 以下とし、かつ、皮膜の最

表層の面配向係数を0.02以上とするためには、上述のラミネート条件と特定のポリエステルフィルムとを組み合わせることが必要となる。使用するポリエステルフィルムとしては、全ての面方向で 300 gf/mm^2 以下の熱収縮応力を有し、かつ、被覆後最表層となる面配向係数が0.05以上の二軸延伸フィルムを使用することが必要となる。

【0037】圧着時の鋼板温度が 180°C 未満ではポリエステル樹脂が十分に熔融せず、鋼板との密着界面の樹脂が非晶質とならず、鋼板との十分な密着力が確保できない。一方、 240°C 超では、鋼板から供給される熱によってポリエステル樹脂の配向結晶が完全に破壊される。好ましくは $200\sim 230^\circ\text{C}$ とする。

【0038】鋼板に皮膜を被覆した後20秒以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急冷するのは、ラミネート後ガラス転移点以下に急冷しないと、ラミネートの加熱で熔融した鋼板界面の樹脂が再結晶化して無配向結晶となり、密着性の低下をまねくためであり、さらに、ラミネート後20秒超になると、鋼板からの熱によって皮膜の配向結晶が全て破壊されるためである。好ましくは、圧着後10秒以内に冷却を開始する。

【0039】急冷の方法としては、水に浸漬して急冷する方法、冷えた空気を吹き付けて急冷する方法、空気と水を同時に吹きかけて急冷する方法、及びこれらの併用等が採用できるが、いずれの方法を採用するにしろ、冷却速度は十分に確保する必要がある。

【0040】ポリエステルフィルムとして面方向の熱収縮応力の最大値が 300 gf/mm^2 を超すフィルムを

用いた場合には、前述のラミネート方法、即ち圧着時の鋼板温度を $180\sim 240^\circ\text{C}$ とし、圧着後20秒以内に該ポリエステルフィルムのガラス転移点以下に急冷する方法では、製造されるポリエステル皮膜の全ての面方向の熱収縮応力を 30 gf/mm^2 以下とすることは困難である。このため、使用するポリエステルフィルムの全ての面方向での熱収縮応力を 300 gf/mm^2 以下に限定した。

【0041】また、被覆後最表層となる面の面配向係数が0.05未満の二軸延伸フィルムを使用した場合も、前述のラミネート方法では、皮膜の最表層の面配向係数を0.02以上とすることは困難である。このため、使用するポリエステルフィルムの被覆後最表層となる面の面配向係数を0.05以上と限定した。

【0042】

【実施例】通電加熱方式で加熱したTFS（板厚0.20mm、テンパーDR9、金属クロム 80 mg/m^2 、水和酸化クロム 15 mg/m^2 ）の両面に、二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムを熱圧着した後、水中急冷する熱接着法で樹脂被覆鋼板を得た。実施例に用いたフィルムA～Dの諸特性を表2に、ラミネート条件及びラミネート皮膜の諸特性を表3～6に示した。なお、フィルムは単層タイプのもものと、共押し出しによる2層タイプのものを使用した。また、表中の「-」は、その項目について評価しなかったことを示す。

【0043】

【表2】

使用フィルム

No.	A	B	C	D	E	F
タイプ	単層	単層	単層	二層	二層	二層
厚み	30 μ	30 μ	30 μ	25 μ	25 μ	25 μ
非接着層 T _m	229℃	230℃	228℃	242℃	242℃	240℃
接着層				233℃	232℃	231℃
非接着層 T _g	69℃	68℃	67℃	74℃	73℃	75℃
接着層				75℃	74℃	73℃
熱収縮応力 (面方向最大値) (gf/mm ²)	180	350	190	250	400	260
被覆後最表層 となる面の 面歪み係数	0.0824	0.0756	0.0291	0.1205	0.1035	0.0354

【0044】

【表3】

ラミネート条件および皮膜の特性

	実施例 1		実施例 2		実施例 3	
	内面	外面	内面	外面	内面	外面
使用フィルム	A	A	D	D	A	D
ラミネート温度	215℃	215℃	225℃	225℃	220℃	220℃
冷却開始までの時間	3秒	3秒	5秒	5秒	8秒	8秒
冷却温度	50℃	50℃	60℃	60℃	55℃	55℃
皮膜の熱収縮応力 (面方向最大値) (gf/mm ²)	10.5	10.7	16.3	16.2	8.3	18.0
皮膜の面配向係数	0.0449	0.0450	0.0765	0.0765	0.0414	0.0795
ラミネート皮膜外観	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○
成形加工性	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○
耐熱水性	○	○	○	○	○	○
耐食性	○	○	○	○	○	○

【0045】

【表4】

ラミネート条件および皮膜の特性

	実施例 4		比較例 1		比較例 2	
	内面	外面	内面	外面	内面	外面
使用フィルム	D	A	F	B	E	C
ラミネート温度	222℃	222℃	222℃	222℃	185℃	185℃
冷却開始までの時間	2秒	2秒	2秒	2秒	2秒	2秒
冷却温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
皮膜の熱収縮応力 (面方向最大値) (gf/mm ²)	16.9	8.0	18.5	34.4	50.2	15.8
皮膜の面歪み係数	0.0807	0.0415	0.0021	0.0346	0.0810	0.0066
ラミネート皮膜外観	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	×	×
成形加工性	○	○	×	×	-	-
耐熱性	○	○	-	-	-	-
耐熱水性	○	○	-	-	-	-
耐食性	○	○	-	-	-	-

【0046】

【表5】

ラミネート条件および皮膜の特性

	比較例 3		比較例 4		比較例 5	
	内面	外面	内面	外面	内面	外面
使用フィルム	E	B	D	A	D	A
ラミネート温度	240℃	240℃	250℃	250℃	170℃	170℃
冷却開始までの時間	2秒	2秒	2秒	2秒	2秒	2秒
冷却温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
皮膜の熱収縮応力 (面方向最大値) (gf/mm ²)	65	45	6.5	3.2	31	17.4
皮膜の面配向係数	0.0185	0.0109	0.0105	0.0094	0.0795	0.0414
ラミネート皮膜外観	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	×	×
成形加工性	×	×	△	△	×	×
耐熱性	-	-	△	△	-	-
耐熱水性	-	-	×	×	-	-
耐食性	-	-	×	×	-	-

【0047】

【表6】

ラミネート条件および皮膜の特性

	比較例 6		比較例 7	
	内面	外面	内面	外面
使用フィルム	D	A	D	A
ラミネート温度	222℃	222℃	222℃	222℃
冷却開始までの時間	2秒	2秒	25秒	25秒
冷却温度	80℃	80℃	45℃	45℃
皮膜の熱収縮応力 (面方向最大値) (gf/mm ²)	16.2	7.4	6.5	5.5
皮膜の面配向係数	0.0790	0.0408	0.0174	0.0158
ラミネート皮膜外観	○	○	○	○
密着性	×	×	○	○
成形加工性	×	×	○	○
耐熱性	-	-	-	-
耐熱水性	-	-	-	-
耐食性	-	-	-	-

【0048】(1) 外観
得られたラミネート鋼板の外観を○、×で評価した。
【0049】(2) 密着性
ピール試験を行い、膜破れしたものを○、しなかったものを×として評価した。なお、ピール試験条件は、幅10mm、角度180°、引っ張り速度100mm/mi

nである。
【0050】(3) 成形加工性
成形は表7に示す条件で行った。
【0051】
【表7】

〔成形条件〕

I. 第1段絞り
ブランク径：187mm 絞り比：1.55
II. 再絞り
第一次再絞り比：1.38 第二次再絞り比：1.26 再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径：0.4mm 再絞り工程のしわ押さえ荷重：4000kg
III. 缶胴部の平均薄肉化率
成形前のポリエステル樹脂被覆鋼板の厚さに対して：20%

【0052】以上の成形を行い、以下のごとく評価を行った。

【0053】第1段絞りで皮膜が剥離した場合を××、第一次再絞りで皮膜が剥離した場合を×、第二次再絞りで皮膜が剥離した場合を△、第二次再絞りで皮膜が剥離した場合を△、第二次再絞りまで皮膜が剥離しない場合を○とした。

【0054】(4) 耐熱性

得られた最終再絞り缶を、外面印刷の焼付けを想定した温度、即ち200℃で5分間加熱処理した後、缶胴部のポリエステル樹脂皮膜の変色、割れ、剥離状況を肉眼で観察した。

【0055】(5) 耐熱水性

得られた最終再絞り缶をレトルト釜に入れ、120℃の

水蒸気で30分間熱水処理を行い、ポリエステル皮膜の剥離状況を肉眼で観察し、剥離の状況を○、△、×の3段階に分けて評価した。

【0056】(6) 耐食性

得られた最終再絞り缶に3%酢酸水を充填し、50℃で3ヵ月貯蔵後開缶し、缶内面の腐食状況を肉眼で観察し、腐食の状況を○、△、×の3段階に分けて評価した。

【0057】

【発明の効果】本発明の樹脂被覆鋼板は、製缶工程での耐熱性に優れ、かつ製缶後の耐食性が優れた絞り缶を安価に製造することができる。また、絞り缶だけでなく缶蓋、イーザーオープン蓋、5gal缶その他の容器用材料としても広く使用できる。